I.

Über die Bildung von S_2O_7

aus Sauerstoff und schwefliger Säure
unter der Einwirkung elektrischer Entladungen.

II.

Über die Sublimation von Alkalihalogeniden im Hochvakuum.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Von

GUSTAV BAILLEUL
aus Charlottenburg.

Tag der Promotion: 28. Juni 1920.

Referent: Prof. Dr. Gabriel.
Korreferent: Prof. Dr. Beckmann.

Buchdruckerei der Landesaufnahme, Berlin S 59, Urbanstr. 71.

Über die Bildung von S_2O_7 aus Sauerstoff und schwefliger Säure unter der Einwirkung elektrischer Entladungen

Vor rund 40 Jahren hat Berthelot[1]) zwei Arbeiten veröffentlicht über die direkte Herstellung des Perschwefelsäureanhydrids S_2O_7.

Berthelot läßt Entladungen starker Spannungen auf eine Mischung von schwefliger Säure und Sauerstoff wirken, die aus gleichem Volumen beider Gase besteht und äußerst gut getrocknet ist. In dem in Figur 1 abgebildeten Entladungsrohr erhält er nach 8—10 Stunden auf den Oberflächen des Innenraumes Tröpfchen einer dichten, anklebenden Flüssigkeit, die sich bisweilen in dünner Schicht ausbreitet.

„Bei 0° beginnt sie zu kristallisieren, bald in narbigen, undeutlichen Kristallen, bald in durchsichtigen langen Nadeln, dem Schwefelsäureanhydrid SO_3 ähnelnd. Die Substanz besitzt bei 10° eine beträchtliche Dampfspannung, die mehrere Zentimeter beträgt; sie sublimiert deshalb leicht freiwillig. Oft bleibt sie flüssig oder undeutlich kristallinisch. Doch die Analyse gibt stets dieselben Resultate: S_2O_7.'

Die Zusammensetzung stellt Berthelot entweder durch Analyse des bei der Synthese restierenden Gases oder durch analytische Bestimmung der Sauerstoff- und Schwefelmengen der gebildeten Substanz fest. Auf die genauere Ausführung sowie auf weitere Eigenschaften und Reaktionen soll jedoch erst später eingegangen werden.

In einer zweiten Arbeit von Berthelot[2]) wird die Einwirkung von Sauerstoff auf SO_3 unter der Wirkung von elektrischen Entladungen beschrieben. Auch hier erhält Berthelot als Resultat S_2O_7.

Eine Bestätigung der Berthelotschen Resultate geben Moser und Isgarischew[3]) in einer Arbeit über die Einwirkung stiller Entladungen auf Sauerstoff und schweflige Säure. Es werden in dieser Arbeit Angaben über die verschiedenen Phasen der Reaktionen gemacht. Diese verläuft derart, daß sich erst SO_3 aus $SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ bildet und aus $2 SO_3 + \frac{1}{2} O_2 = S_2O_7$ entsteht.

Es liegt jedoch nahe, anzunehmen, daß sich S_2O_7 aus einem Molekül SO_3 und einem Molekül SO_4 bilden könnte, zumal die Existenz der Verbindung

---

[1]) Cr. 86 p. 20 (1878).

[2]) Cr. 86 p. 277 (1878).

[3]) Z. f. Elektrochemie, Bd. 16 p. 613—620.

SO_4 von M. und W. Traube[1]) und von Bayer und Villiger[2]) behauptet wird. Diese haben auf Grund der Analyse des bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entstehenden Produkts auf das Vorhandensein der Verbindung SO_4 geschlossen, ohne jedoch diesen Körper isoliert zu haben.

Bei meinen ersten Versuchen, SO_2 unter der Einwirkung stiller Entladungen im Sauerstoffstrom zu oxydieren, erhielt ich ein Produkt, welches einige Abweichungen von den von Berthelot angegebenen Eigenschaften zeigte.

Dies veranlaßte mich, die Arbeit Berthelots einer genauen Kontrolle zu unterziehen. Gleichzeitig sollte in dieser Arbeit ein Weg gefunden werden, größere Mengen der Substanz herzustellen und diese in einem bequem zugänglichen Gefäß zu erhalten.

Berthelot stellt die Substanz in dem in Figur 1 gezeichneten Entladungsgefäß her. Dieses ist ein vollkommen geschlossenes Rohr, das nur begrenzte Gasmengen aufzunehmen und nur kleine Mengen der Substanz zu bilden vermag. Wollte man mit einem solchen geschlossenen Apparat größere Mengen der Substanz herstellen, so müßte man, ohne den Entladungsraum zu vergrößern, einen bedeutend größeren Vorratsraum anbringen. Dies würde erstens zu einem unhandlichen Apparat führen, zweitens die Gefahr bringen, daß nicht alle im Vorratsraum befindlichen Gase zur Reaktion in den Entladungsraum gelangen würden und kein einheitliches Produkt entstehen würde. Es wurde deshalb ein Gemisch der beiden Gase durch ein Entladungsgefäß, ein sogenanntes Ozonrohr, in mäßigem Gasstrom durchgeleitet, wobei der Sauerstoff im Überschuß war. Die unter der Wirkung der Glimmentladungen oder stillen Entladungen sich in fester Form bildende Substanz setzt sich an den Glaswänden des Hohlraums ab, und es kann das Gasgemisch so lange zugeleitet werden, bis der Hohlraum von der gebildeten festen Substanz nahezu angefüllt ist, ohne daß gefährliche Entladungsstörungen durch die gebildete feste Substanz eintreten. Der überschüssige Sauerstoff, bzw. das sich unter der Wirkung der Entladungen daraus bildende Ozon, wird durch ein Rohr abgeleitet.

Es ist für die ersten Versuche das in Figur 2 abgebildete, geschlossene Entladungsrohr benutzt worden. Nach einigen Stunden waren die Glaswände mit einer weißen Substanz bedeckt, wie sie Berthelot beschreibt.

Auf Grund der Angabe Berthelots, daß die Substanz leicht freiwillig sublimiert, sollte die Substanz in ein anderes Gefäß sublimiert werden. Doch gelang dieser Versuch nicht. Die von mir erhaltene Substanz mußte also einen recht kleinen Dampfdruck besitzen, und es bestand die Möglichkeit, daß dieses Produkt ein anderes als das von Berthelot erhaltene war.

---

[1]) C. 1889 II p. 36; C. 1892 I p. 373; C. 1891 II p. 147.

[2]) Ber. 34 p. 53—62.

Um nun die Substanz in leicht zugänglicher Weise zu erhalten, wurde das Entladungsgefäß dahin umgeändert, daß das äußere Mantelrohr durch einen Schliff abnehmbar gemacht wurde (Figur 3).

Es wurde in der später eingehend zu beschreibenden Weise in diesem Ozonrohr Substanz hergestellt und nach Beendigung der Reaktion das äußere Rohr herabgezogen. Ein leichtes Auseinandernehmen des Apparates ist deshalb möglich, weil eine Temperaturdifferenz, die zwischen dem Innen- und Außenteil besteht, auf die physikalische Beschaffenheit der Substanz derart wirkt, daß die Substanz an der warmen Innenzone nicht so fest haftet wie an der äußeren kalten Glaswand. Die Temperaturdifferenz kommt zustande, weil das äußere Rohr sich in Eiswasser befindet und gekühlt wird, während das Innenrohr die durch die Entladungen abgegebene Wärme nur unvollkommen durch Strahlung abführen kann und eine Temperatur von etwa 20° annimmt. Die Substanz kann aus dem offenen Rohr mit einem Spatel aus Glas oder Platin herausgeholt werden und ihr Verhalten an der Luft usw. geprüft werden. Die so festgestellten Eigenschaften werden später beschrieben.

Die Substanz haftet infolge ihrer zähen Beschaffenheit so fest an der Glaswand, daß ein mechanisches Herausholen aller Substanz nicht ohne Zersetzung möglich ist. Für analytische Zwecke müßte die Substanz, ohne an die Luft gebracht zu werden, in ein leichtes, verschließbares Gefäß gebracht werden können.

Das oben erwähnte Mantelrohr war wegen seiner Größe nicht dazu geeignet. Es war so schwer, daß es eine analytische Wage überlastet hätte.

Ich beobachtete einmal, daß die Substanz über Nacht von dem zylindrischen Hohlraum auf den Boden des Gefäßes gelaufen und dort wieder erstarrt war. Es sollte daher ein durch einen Schliff an dem Boden des Mantelrohres angesetztes kleines Kölbchen, in dessen Schliff zugleich ein Stopfen paßte, eine Möglichkeit geschaffen werden, die Substanz durch schwaches Erwärmen des oberen Ozonrohres und starkes Kühlen des kleinen Kölbchens in dieses hinein zu bringen. Ich habe jedoch durch mehrere angestellte Versuche den beobachteten Vorgang nicht reproduzieren können.

Durch die Angabe Berthelots, daß die Substanz bei 10° mehrere Zentimeter Dampfdruck besitzt, wurde ich nun zu dem Versuch veranlaßt, durch starke Druckverminderung eine Sublimation der Substanz in das stark gekühlte untere Kölbchen zu erreichen. Es wurde wieder Substanz hergestellt, die sich in der Entladungszone an der Innenoberfläche des Ozonrohres absetzte. Das ganze Gefäß wurde nun in Ätherkohlensäure auf eine Temperatur von —70° gebracht und das eine Zuleitungsrohr mit einer Ölpumpe verbunden und auf ein Vakuum von 0,2 mm Hg ausgepumpt. Dann wurde das Gefäß so weit aus dem Kältebad herausgehoben, daß nur noch das Kölbchen eintauchte. Bei zunehmender Temperatur sollte nun bei der

starken Druckverminderung die Substanz vom oberen Teil in das Kölbchen sublimieren. Dies trat jedoch nicht ein, selbst nachdem der obere Teil bereits Zimmertemperatur angenommen hatte. Der Druck stieg zwar allmählich, konnte jedoch durch Einschalten der Pumpe sofort wieder auf 0,2 mm Hg herabgedrückt werden. Es fand also wahrscheinlich bei Zimmertemperatur eine Zersetzung der Substanz statt, da trotz Auftreten größeren Druckes keine Sublimation eintrat.

Das benutzte Gefäß erwies sich also ebenfalls als unbrauchbar und machte eine abermalige Änderung notwendig. Ich habe nun ein viel kleineres, leichtes Ozongefäß, welches eine ähnliche Form wie das in Figur 3 abgebildete hat, benutzt. Dieses ist so eingerichtet, daß das äußere Mantelrohr aus dünnem Glas besteht, so daß es direkt zur Wägung und Analyse der Substanz benutzt werden kann. Das Ozonrohr, welches in Figur 5 abgebildet ist, hat eine Höhe von 20 cm. Der äußere Durchmesser beträgt 35 mm. In das äußere Rohr, welches mit drei kleinen Füßchen versehen ist, paßt ein zweites Rohr mit einem um 2 mm kleineren Durchmesser, so daß der Zwischenraum gerade 1 mm breit ist. Der Zwischenraum ist hier so eng gewählt, weil die Leistung bei dem zur Verfügung stehenden Strom günstiger ist als bei weiterem Zwischenraum. Durch den inneren Zylinder geht die eine Gaszuführung. Diese war früher als gerades Rohr durchgeführt. Um aber einen möglichst kleinen Innenraum, in welchen der eine Pol der Hochspannungsleitung geführt wird, mit möglichst wenig Quecksilber füllen zu brauchen, habe ich eine starke Erweiterung gewählt, so daß der zweite Innenraum auch 1 mm weit ist. Während dieses erweiterte Zuleitungsrohr am Boden des Gefäßes endet, setzt das andere zur Fortführung der überschüssigen Gase dienende Ableitungsrohr kurz unter dem Schliff an. Zu- und Ableitungsrohr sind durch Hähne verschließbar, von der Form, wie sie in Figur 5 abgebildet sind. Sie sind so gut eingeschliffen, daß sie ohne Fett längere Zeit Vakuum gehalten haben. Trotzdem habe ich sie in ihrem oberen Teile gefettet, so daß ein Fettring von 2—3 mm Breite vorhanden ist. Ein Eindringen von Wasser in das Gefäß ist an dieser Stelle also vollkommen ausgeschlossen.

Das abnehmbare, äußere Rohr ist an seinem oberen Ende mit einer Erweiterung für eine Quecksilberdichtung versehen, für die Fälle, wo das Gefäß evakuiert werden sollte. Eine Dichtung vor der Analyse, d. h. während der Herstellung der Substanz, ist wegen der vorzunehmenden Wägung nicht angängig. Für den großen Schliff des Ozonrohres sind drei Innenkonusse passend eingeschliffen, wie aus den Figuren 5, 6 und 7 ersichtlich ist. Bei dem heutigen Stand der Glastechnik ist es nicht möglich, daß diese Schliffe für jeden einzelnen Konus absolut dicht sind. Da nun eine Dichtung durch Quecksilber oder Fett aus den oben angeführten Gründen nicht erfolgen konnte, mußte eine andere Dichtung angebracht werden. Bei der

langen Dauer der Versuche besteht nämlich die Möglichkeit, daß durch diesen großen Schliff Wasserdampf aus der Luft von der Substanz angezogen wird. Ich habe deshalb einen Glasring über das innere Rohr geschoben, der es ermöglicht, einen Gummiring über die Erweiterung des äußeren Rohres zu ziehen. Die Form des Glasringes und die Anordnung sind aus Figur 5 ersichtlich.

Der zur Reaktion in diesem soeben beschriebenen Ozonrohr benutzte Sauerstoff sowie die schweflige Säure müssen, um eine wasserfreie, durch Wasser leicht zersetzliche Substanz zu erhalten, selbst absolut rein und trocken sein.

Da die Anwesenheit von geringen Stickstoffmengen für die ersten orientierenden Versuche nicht schädlich sein konnte, habe ich zu den Vorversuchen den Sauerstoff aus einer Bombe benutzt. Für alle späteren Versuche jedoch habe ich mir reinen, stickstofffreien Sauerstoff hergestellt und diesen aus einem Gasometer entnommen.

Den Sauerstoff habe ich durch Erhitzen von Kaliumchlorat, dem etwas Braunstein beigemischt war, dargestellt. Dieser ist nach sorgfältigem Ausspülen des Gasometers und der Apparatur sicher stickstofffrei. Etwa vorhandene Spuren von Verunreinigungen, wie Spuren von Chlor oder Spuren von Kohlenoxyd oder Kohlensäure aus geringen Mengen organischen Staubes werden durch die folgende Reinigungsapparatur beseitigt.

Der aus dem Gasometer entnommene Sauerstoff geht zuerst durch ein mit Wasser gefülltes Differential-Manometer, damit stets derselbe Gasstrom eingestellt werden kann. Zur Reinigung und Trocknung streicht der Sauerstoff dann durch ein mit Platin-Asbest gefülltes Rohr, daß auf ca. 600° durch elektrische Heizung erwärmt wird. Der im Bombensauerstoff vorhandene Wasserstoff, sowie das bei dem aus dem Gasometer entnommenen Sauerstoff etwa vorhandene Kohlenoxyd werden hierdurch vollständig verbrannt. Der Sauerstoff geht nun durch eine Waschflasche, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, wo er die Hauptmenge des Wassers verliert. Zur weiteren Trocknung und Reinigung geht er durch einen Chlorkalziumturm, einen Kaliturm und einen Phosphorpentoxydturm. Auf diese Weise ist der Sauerstoff absolut trocken und rein. Ich habe den Sauerstoff auf seine Feuchtigkeit durch ein vorgelegtes, gewogenes Phosphorpentoxydrohr geprüft, konnte aber keine Zunahme am Gewicht nach mehrstündigem Durchleiten von Sauerstoff feststellen.

Als Vorratsgefäß für schweflige Säure habe ich eine kleine Stahlflasche mit einem einfachen Reduzierventil benutzt. Die schweflige Säure wurde einer großen Bombe entnommen und bei der Temperatur von Kältemischung in der kleinen Stahlflasche kondensiert. Um bei der Kondensation der schwefligen Säure ein recht trockenes Produkt zu erhalten, habe ich das aus der Bombe entnommene Gas erst durch ein Chlorkalziumrohr geleitet.

Auch das aus der kleinen Bombe austretende, nicht verflüssigte Gas habe ich erst durch ein Chlorkalziumrohr geschickt, so daß von dieser Seite kein Wasser in die Bombe dringen konnte. Ein anfangs benutztes Glasgefäß, welches aus einem starkwandigen Glasrohr mit aufgekittetem Messingkopf mit Reduzierventil bestand, bewährte sich nicht. Die schweflige Säure löste den zum Kitten benutzten Siegellack langsam auf, so daß das Gefäß undicht wurde. Die Stahlflasche erwies sich als geeigneter.

Die schweflige Säure wird ebenso wie der Sauerstoff durch ein Differential-Manometer mit konzentrierter Schwefelsäure zur Einstellung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit geleitet. Die Trocknung erfolgt durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann durch einen mit Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenturm. Nach Verlassen der Trockentürme werden der Sauerstoff und die schweflige Säure durch ein Dreiwegrohr zusammengeführt. Nach der Theorie sollen gleiche Volumina beider Gase zur Reaktion gebracht werden, um die Verbindung SO_4 zu erhalten. Da es jedoch wie bei jeder Oxydation üblich ist, das Oxydationsmittel im Überschuß anzuwenden, so habe ich auch hier Sauerstoff im reichlichen Überschuß mit schwefliger Säure gemischt. Der Sauerstoffstrom entsprach einem Verbrauch von 4—5 l pro Stunde. Der SO_2-Gasstrom war nur etwa $^1/_2$—$^1/_3$ so groß.

Auch den aus dem Ozonrohr austretenden Gasstrom habe ich durch Trockentürme geleitet, damit keine Feuchtigkeit von der rückwärtigen Seite in das Entladungsgefäß gelangen kann. Der Gasstrom geht erst durch einen Phosphorpentoxydturm, dann durch einen Kaliturm, der den größten Teil des Ozons zersetzt, so daß das abziehende Gas direkt in den Raum gelassen werden kann.

Über die Temperatur, bei der die Reaktion vor sich geht, ist folgendes zu sagen: Je kälter die Temperatur ist, desto schwerer setzt sich die gebildete Substanz an den Glaswänden ab. Versuche, bei denen das Ozonrohr in Kältemischung stand, gaben eine sehr schlechte Ausbeute. Die Substanz fällt in ganz feiner Nebelform aus, die bekanntlich äußerst schwer zurückzuhalten ist. Ich beobachtete, daß die feinen Nebel selbst durch die Trockentürme hindurchgingen und in dünnen, schweren Nebeln in die Luft traten. Wird das Ozonrohr in Wasser von Zimmertemperatur gestellt, so setzt sich die Substanz bedeutend schneller fest. Aber sie scheidet sich dann oft in Tröpfchen ab, und die Gefahr des Zersetzens ist sehr groß. Ist die Außentemperatur die des Raumes, so nimmt die Temperatur des mit Quecksilber gefüllten Innenraumes eine Höhe von 30° und mehr an, da die durch die Entladungen abgegebene Wärme nur unvollständig durch Strahlung abgeführt wird. Eine Temperatur von 30° genügt aber, wie später noch gezeigt wird, zur Zersetzung der Substanz. Ich habe deshalb als geeignetste Außentemperatur 0° für die meisten Versuche benutzt.

Um die zur Reaktion nötigen Entladungen zu erhalten, habe ich zu den ersten Versuchen einen Funkeninduktor von 30 cm Funkenlänge benutzt. Dieser wurde mit einem primären Strom von 5—7 Ampere gespeist. Die Unterbrechungen des primären Stromes erfolgten durch einen Wehnelt-Unterbrecher.

Die ersten Versuche dehnten sich häufig über 12 Stunden und mehr aus. Bei dieser langen Belastung wurde der Funkeninduktor warm. Da ferner der Stromverbrauch in Anbetracht der für das Ozonrohr notwendigen geringen Wattleistung ein sehr großer und auch der Verschleiß des Platinstiftes des Unterbrechers zu bedenken war, so habe ich zu den späteren Versuchen folgendes Aggregat benutzt: eine Hochfrequenzwechselstrommaschine (Bosch) und einen eisenkerngeschlossenen Hochspannungstransformator. Die Wechselstrommaschine gibt bei einer Tourenzahl von etwa 4500 Umdrehungen pro Minute und bestimmter Stärke des erregten Gleichstroms einen Wechselstrom von 500—600 Perioden mit einer Spannung von 250 bis 300 Volt. Mit einem Hitzdrahtamperemeter habe ich die Stärke des Wechselstroms dauernd kontrolliert, sie blieb stets unter $^1/_3$ Ampere. Der Transformator bringt nun diesen Strom auf eine Spannung von 7—8000 Volt. Der Energieverbrauch des Ozonrohres beträgt 25—40 Watt.

Die eine der beiden Hochspannungsleitungen taucht in ein Gefäß mit Eiswasser, in dem sich das Ozonrohr befindet. Die andere Leitung taucht in das im Innenraum des Entladungsgefäßes befindliche Quecksilber. Ich habe anfänglich auch den Innenraum mit Wasser gefüllt. Aber unter der Wirkung der Entladungen kriecht das Wasser an der Glaswand hoch, und es treten Isolierungsstörungen ein. Da jedoch eine scharf abgegrenzte Entladungszone anzustreben ist, so habe ich den Innenraum mit Quecksilber gefüllt, das sich als sehr geeignet bei allen Versuchen erwiesen hat.

Herstellung der Substanz.

Die Herstellung der Substanz in dem oben beschriebenen Ozonrohr geschieht nun auf folgende Weise: Das Entladungsgefäß wird gut gereinigt und getrocknet, mit verschlossenen Hähnen in einen großen Becher mit Eiswasser gebracht. Dann verbinde ich das Zuleitungs- und das Ableitungsrohr mit den Trockentürmen. Jetzt werden die Hähne geöffnet und Sauerstoff so lange durchgeleitet, bis alle Luft aus dem Entladungsgefäß verdrängt ist. Ich habe den Sauerstoff 15 Minuten lang durch den Apparat geleitet und dann 15 Minuten lang Entladungen auf diesen wirken lassen, ohne zunächst schweflige Säure einzuleiten. Hierdurch wird die auf den Glaswänden befindliche Wasserhaut beseitigt. Beim Einschalten der Entladungen habe ich stets beobachtet, trotz möglichst guter Trocknung des Ozonrohres, daß die Entladungen sich in einzelnen kleinen Büscheln kon-

zentrierten. Erst nachdem jede Spur von Wasser verschwunden ist, treten gleichmäßige Glimmentladungen von bläulicher Farbe ein. Nach dem Aufhören der kleinen Büschelentladungen habe ich erst die schweflige Säure eingeleitet.

Das Gemisch aus Sauerstoff und schwefliger Säure geht nun mehrere Stunden hindurch, bis die Glaswand des Ozonrohres dicht weiß besetzt ist. Dies dauert 4—6 Stunden. Es sind in dieser Zeit bis zu 3 g Substanz gebildet. Beim Öffnen bleibt ein Teil an dem Außenrohr, ein Teil an dem Innenrohr hängen. Die zur Analyse verwandten Mengen sind meist nicht mehr als 1 g gewesen. Bei einem Gasstrom von etwa $1^1/_2$ l SO_2 sind nicht mehr als $10^0/_0$ Substanz erhalten worden, von der nur etwa die Hälfte zur Analyse verwandt worden ist, da die andere Hälfte an der Glaswand des Innenteils haftet.

Nachdem die SO_2-Zuführung durch Schließen der Bombe unterbrochen ist, lasse ich noch 15 Minuten lang Ozon auf die Substanz wirken, um etwa gebildetes SO_3 zu oxydieren. Nach Abstellen der Entladungen wird das Ozon aus dem Apparat durch Sauerstoff verdrängt, indem wieder 15 Minuten lang Sauerstoff durchgeleitet wird. Es werden dann die Hähne geschlossen, das Ozonrohr herausgenommen und sorgfältig getrocknet. Das äußere Rohr wird nun heruntergezogen und möglichst schnell der in den Schliff passende Stopfen eingesetzt. Nach Ausgleich der Temperatur kann die Wägung der Substanz und ihre Analyse vorgenommen werden.

Eigenschaften der Substanz.

Die auf die soeben beschriebene Weise hergestellte Substanz zeigt folgende Eigenschaften, die zum Teil schon bei den Vorversuchen beobachtet worden sind. Sie stimmen im allgemeinen mit den Angaben Berthelots überein und zeigen nur einige Abweichungen.

Aussehen der Substanz.

Die Substanz sieht rein weiß aus. Bisweilen haftet sie in dicht kristallinischem Zustand an der Glaswand, manchmal erscheint sie wie eine klare, durchsichtige, dünne Haut, die an ein Gelatineblatt erinnert. Oft ist diese Haut von vielen Bläschen unterbrochen, so daß sie dann weiß und undurchsichtig ist. Ich habe beobachtet, daß die Substanz sich oft nur an einzelnen Stellen der Glaswand festsetzt und sich von diesen Punkten strahlig ausbreitet, so daß man den Eindruck narbiger, warzenförmiger Flecke hat. Aber zuweilen setzt sich die Substanz auch ganz gleichmäßig auf den Glaswänden des Entladungsraumes ab. Bei längerer Versuchsdauer lagert sich die Substanz meist an den narbigen Kernen ab und baut Brücken zwischen den Glaswänden, bis der Entladungsraum fast ganz von der Substanz angefüllt ist.

Die Substanz haftet an den Glaswänden sehr fest. Beim Abschaben mittels eines Spatels gibt die Substanz schwer nach und klebt an der Glaswand. Sie ist zähe und elastisch wie Gummi. Die zusammengeschabte, auf einem Spatel herausgeholte Substanz erinnert in ihrem Aussehen an Holundermark. Sie bildet ein unklar kristallinisches, verfiztes Klümpchen. Wegen der schnellen Zersetzung der Substanz an der Luft konnte ich die Kristallstruktur mit einem Mikroskop nicht feststellen.

Der Geruch der Substanz erinnert an Chlorkalk, Ozon, Pferdemist. Er ist dem Geruch des Chlorheptoxyds sehr ähnlich.

Verhalten der Substanz an der Luft.

Beim Öffnen des Gefäßes treten keine SO_3-Nebel auf, die Substanz hält sich in dem Rohr ziemlich lange unzersetzt. Zeigen sich bisweilen starke SO_3-Nebel, so ist dies ein Zeichen dafür, daß die Substanz nicht einheitlich und absolut rein ist, sondern teils zersetzt, teils SO_3-haltig ist.

Entnimmt man durch Abschaben von der Glaswand des Ozonrohres eine Probe der Substanz mit einem Platin- oder Glasspatel und bringt sie an die Luft, so tritt nach etwa einer halben bis einer Minute, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, ein plötzliches Verpuffen ein. Dabei geht SO_3 in dichten Nebeln fort. Auf dem Spatel bleibt eine dicke, ölige Flüssigkeit, die zum größten Teil konzentrierte Schwefelsäure ist, aber auch noch etwas Perschwefelsäure enthält, wie man durch eine Reaktion mit Kaliumjodid feststellen kann. Ich habe indessen auch beobachtet, daß sich die Substanz längere Zeit an der Luft hält und nur ganz langsam zersetzt. Einige Stücke sind mir beim Abschaben auf den Tisch gefallen und haben dort unverändert (dem Aussehen nach) gegen 10 Minuten gelegen, bis sie schließlich in dicke Tropfen konzentrierter Säure übergingen. Die auf der Oberfläche des inneren Teiles des Entladungsapparates haftende Substanz geht an der Luft nur in sehr seltenen Fällen in plötzlicher Zersetzung in SO_3-Nebel und Schwefelsäure über. Meist spielt sich der Übergang langsam ab, ohne das Auftreten von Nebeln.

Dieses teilweise plötzliche Verpuffen, teilweise langsame Zersetzen ist wohl damit zu begründen, daß ein plötzliches Zersetzen eintritt, wenn die durch die Aufnahme von Wasser frei werdende Wärme nicht abgeführt wird, sondern bei der Zersetzung mitwirkt. Dies ist z. B. bei einer zusammengeschabten Menge auf dem Spatel der Fall. Wird dagegen die Wärme durch die Unterlage abgeführt, wie es bei der fein verteilten Substanz auf dem Glasrohr der Fall ist, so kann die durch Aufnahme von Wasser frei gewordene Wärme nicht beschleunigend auf die Zersetzung der Substanz wirken.

Verhalten der Substanz gegen Wasser und verdünnte Säuren.

Gießt man auf die im Rohr befindliche Substanz Wasser, so löst sich diese unter Zischen und Aufbrausen (Entweichen von Sauerstoff) und Ent-

wickeln von SO_3-Nebeln auf. Bringt man dagegen einen kleinen Teil der Substanz unter den Strahl der Wasserleitung, so bleibt er einige Zeit darin unverändert, bis er sich schließlich auflöst. Es ist dieses Verhalten ebenso zu erklären wie das oben beschriebene an der Luft. Während beim Eingießen von wenig Wasser in das Gefäß eine Überhitzung der Substanz möglich ist, wird in dem zweiten Fall die Substanz durch das kalte Leitungswasser gekühlt, die Zersetzungswärme fortgeführt und somit ein langsames Lösen bedingt. Es finden sich in der Chemie einige Analogien mit diesem Vorgang, z. B. das Verhalten von Chlorheptoxyd, welches mit Wasser nur langsam reagiert, wenn keine Überhitzung eintritt. Die Zersetzung steigert sich jedoch bis zur Explosion bei Überhitzung.

Das auf die im Rohr befindliche Substanz gegossene Wasser veranlaßt also zunächst eine heftige Reaktion. In dem Maße aber, wie sich aus Substanz und Wasser verdünnte Säure bildet, wird die Reaktion ruhiger. Übergießt man die Substanz mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) oder reduzierenden Salzlösungen, so tritt von Anfang an ein ruhiges Lösen und eine langsame Reaktion ein. Am ruhigsten verläuft die Reaktion mit etwa $2\frac{1}{2}$%iger Schwefelsäure.

Verhalten der Substanz gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Übergießt man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt langsames Lösen ein. Dabei findet neben der Sauerstoffentwicklung, die Berthelot beobachtet hat, auch die Entwicklung von Spuren von schwefliger Säure statt. Ich habe jedoch nicht feststellen können, ob die schweflige Säure von einer Adsorbtion an der zähen, filzigen Kristallmasse herrührt, oder ob sie ein Zersetzungsprodukt der Substanz unter der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure ist. Das Auftreten von SO_2 könnte vielleicht zu der Annahme lenken, daß die Substanz SO_4 enthält, welches unter Aufspaltung in SO_2 und O_2 zerfallen kann. Wie die Analysen ergeben haben, hat die Substanz die Zusammensetzung S_2O_7. Eine Trennung in beide Komponenten SO_3 und SO_4 ist mir nicht gelungen, so daß es sich um ein stabiles Doppeloxyd und nicht um ein Gemisch handeln muß. Es wird hierauf noch später zurückgegriffen werden.

Analytische Bestimmung der Substanz.

Da durch qualitative Versuche festgestellt worden ist, daß sich die Substanz langsam und ohne merkliche Zersetzung in verdünnter Schwefelsäure löst, so habe ich dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung benutzt.

Die Substanz wird zunächst in dem oben beschriebenen, durch Stopfen verschlossenen, äußeren Entladungsrohr gewogen. Sie wird dann auf 0°

abgekühlt und mit 5cm³ eisgekühlter etwa 2½%iger Schwefelsäure übergossen. Der Schwefelgehalt der Säure ist vorher gravimetrisch bestimmt worden. Nach vollständigem Lösen der Substanz wird die Lösung in einen 100 cm³ fassenden Meßkolben gespült und auf 100 cm³ mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung habe ich 20 cm³ zur Schwefelbestimmung benutzt, die 372,87 mg Schwefel für die Gesamtlösung ergeben haben. Eine Kontrollbestimmung im Platintiegel, während ich die erste im Goochtiegel ausgeführt habe, hat 372,3 mg Schwefel ergeben. Subtrahiert man die Schwefelmenge von der gewogenen Menge der Substanz

1019,0 mg gewogene Substanz
372,88 mg Schwefel

so erhält man 646,12 mg Sauerstoff.

Bestimmt man in der Verbindung S_2O_7 das Verhältnis von Schwefel zu Sauerstoff, so erhält man 32 : 56. Im obigen Resultat ist dieses Verhältnis

372,88 : 646,12 = 32 : 55,5

d. h. dem theoretischen Resultat sehr nahe.

Den in der Lösung vorhandenen aktiven Sauerstoff habe ich dadurch bestimmt, daß ich Kaliumjodidlösung zugesetzt und das freigewordene Jod durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt habe.

Es scheidet sich zunächst in der Lösung nur ein Teil des Jods aus. Zur vollständigen Umsetzung braucht die Reaktion mehrere Stunden. Ich habe deshalb die Lösung stets 24 Stunden mit Kaliumjodid stehen lassen. Da die Perschwefelsäure mit Kaliumjodid nur langsam reagiert, so muß man annehmen, daß sich aus der Substanz außer Perschwefelsäure auch Karosche Säure gebildet hat. Nach D'Ans[1]) kann man mit Kaliumjodid Karosche Säure neben Perschwefelsäure bestimmen. Titriert man die abgeschiedene Menge Jod sofort, so erhält man eine Bestimmung für die Karosche Säure. Titriert man nach 24 Stunden und subtrahiert den zuerst gefundenen Wert, so erhält man eine Bestimmung für die Perschwefelsäure. Aus den bei meiner Analyse gefundenen Zahlen geht hervor, daß sich fast ebensoviel Karosche Säure wie Perschwefelsäure aus der Substanz beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure bildet.

20 cm³ Lösung verbrauchen bei sofortiger Titration 10,9 cm³ n/10 Thiosulfatlösung. Nach 24stündigem Stehen im geschlossenen Gefäß werden noch 12,7 cm³ n/10 Thiosulfatlösung mehr verbraucht, so daß ein Gesamtverbrauch von 23,6 cm³ n/10 Thiosulfatlösung festgestellt worden ist. Die 23,6 cm³ n/10 Thiosulfatlösung entsprechen 18,9 mg Sauerstoff. Für 100 cm³ sind also 5 . 18,9 = 94,5 mg Sauerstoff gefunden worden. In der Verbindung S_2O_7 ist das Verhältnis von aktivem Sauerstoff : Substanz =

$$O : S_2O_7 = 1 : 11,$$

---

[1]) D'Ans und W. Friedrich, Ztschrft. f. anorg. Ch. 1912, 73, p. 346.

während bei der immerhin möglichen Verbindung SO_4

$$O : SO_4 = 1 : 6$$

ist. Für die obige Analyse ergibt sich

$$94{,}5 : 1019 \quad 1 : 10{,}8$$

d. h. fast den theoretischen Wert für S_2O_7.

Sowohl die gravimetrische Schwefelbestimmung wie die Sauerstoffbestimmung durch Titration des Jods ergeben also, daß die Substanz der Formel S_2O_7 entspricht, übereinstimmend mit Berthelot. Zur Kontrolle der Richtigkeit der Analyse habe ich die aktive Sauerstoffmenge sowie die aus der gefundenen Schwefelmenge berechnete Menge SO_3 addiert. Die Summe müßte gleich der abgewogenen Substanzmenge sein.

94,5 mg ber. Sauerstoff
933,3 mg ber. SO_3 aus S
1027,8 mg gefundene Menge
1019,0 mg gewogene Menge
8,8 mg Differenz = 0,86%

d. h., daß die Analyse bis auf 99% genau ist.

Berthelot hat den analytischen Nachweis unter anderem dadurch geführt, daß er frisch titrierte Stannochloridlösung zu der Substanz fließen ließ, durch Titration den aktiven Sauerstoff feststellte und dann die Schwefelmenge gravimetrisch bestimmte.

Auch von mir sind mehrere Analysen nach dieser Methode versucht worden, aber ich habe keine befriedigenden Resultate gefunden. Ich habe zwar den Schwefelwert annähernd der Formel S_2O_7 entsprechend erhalten. Z. B.: in 284,5 mg Substanz habe ich 100,6 mg Schwefel bestimmt. Diese Zahlen entsprechen einem Verhältnis Schwefel : Sauerstoff = 100,6 : 183,9 = 32 : 58,5. Aber die Sauerstofftitrationen haben stets zu hohe Werte gegeben. Dies liegt daran, daß Stannochlorid ein zu starkes Reduktionsmittel ist und die Perschwefelsäure nicht allein bis zur Schwefelsäure reduziert, sondern diese weiter reduziert bis zur Bildung von SO_2 und H_2S. Man erhält nur unter bestimmten Mengenverhältnissen die schweflige Säure und den Schwefelwasserstoff, der sich durch Abscheidung von Zinnsulfid zu erkennen gibt und durch Geruch und Bleipapier nachgewiesen werden kann. Diese Reaktion tritt ein, wenn überschüssiges Stannochlorid und konzentrierte Schwefelsäure vorhanden ist. Die von mir hergestellten und analysierten Mengen S_2O_7 waren so groß, daß konzentrierte Schwefelsäure beim Eingießen des Reduktionsmittels entstehen und die Reduktion weitergehen konnte. Berthelot hat nur kleine Mengen gehabt und daher verdünnte Lösungen erhalten, so daß die unliebsamen Nebenreaktionen ausgeblieben sind. Es liegt also die Gefahr vor, daß die Sauerstoffbestimmung zu hohe Werte ergibt. Außerdem besteht die Gefahr, daß beim Fällen der Schwefelsäure mit Bariumchlorid geringe Mengen einer Zinnverbindung

mit ausfallen. Dies habe ich durch das nicht rein weiße Aussehen des Bariumsulfatniederschlages festgestellt.

Die analytische Bestimmung mittels Stannochlorid ist also aus den oben angeführten Gründen nicht so sehr geeignet, die Verbindung zu identifizieren. Ich habe deshalb auch noch die anderen von Berthelot angeführten Analysenmethoden nachgeprüft. Zunächst eine Bestimmung mittels Ferrosulfatlösung.

Zu der abgewogenen, eisgekühlten Substanz werden 30—50 cm^3 einer frisch titrierten, gekühlten Ferrosulfatlösung gegeben. Die Substanz wird vorsichtig gelöst und dann in einen Meßkolben gebracht und auf 100 cm^3 aufgefüllt. Es wird nun sofort die Eisenlösung titriert und aus der Differenz gegen die Titration der Ferrolösung bestimmt, wieviel Ferrisulfat sich gebildet hat, d. h. wieviel aktiver Sauerstoff vorhanden war. Mit einem anderen Teil der Lösung habe ich die Schwefelbestimmung durchgeführt unter Berücksichtigung des Schwefelgehalts der Ferrolösung, den ich ebenfalls gravimetrisch bestimmt habe. Die auf diese Weise gefundenen Zahlen für eine Analyse sind folgende:

317,2 mg gewogene Substanz
32,06 mg best. akt. Sauerstoff
114,6 mg best. Schwefel
286,84 mg ber. SO_3 aus S
318,9 mg SO_3 + akt. O = gefundene Substanz
317,2 mg gewogene Substanz
1,7 mg Differenz = 0,5%

Das Verhältnis von Schwefel zu Gesamtsauerstoff ist

114,6 : 204,3 = 32 : 57.

Das Verhältnis von Sauerstoff zu Substanz ist

32,06 : 318,9 = 1 : 9,5.

Während der Schwefelwert ein wenig zu niedrig ist, ist der Sauerstoffwert etwas zu hoch. Andere Bestimmungen haben einen besseren Sauerstoffwert für S_2O_7 ergeben, aber die Schwefelbestimmung fiel dabei nicht so günstig aus. Die Ursache dürfte darin liegen, daß beim Zugeben der Ferrosulfatlösung die Reaktion anfangs etwas heftig ist und geringe Mengen SO_3-Nebel entweichen. Ruhiger verläuft die Umsetzung, wenn man als Reduktionsmittel Kaliumjodidlösung benutzt. Man kann statt erst in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, Kaliumjodidlösung direkt zusetzen und das ausgeschiedene Jod titrieren.

Berthelot hat die Substanz erst in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dann Kaliumjodidlösung zugesetzt. Da sich die Substanz jedoch in konzentrierter Schwefelsäure ziemlich schnell zersetzt, so habe ich es für ratsamer gehalten, die Substanz direkt mit Kaliumjodidlösung zu übergießen, damit kein Sauerstoff verloren geht.

Ich habe zu der gewogenen eisgekühlten Substanz etwa 30 cm^3 5%ige Kaliumjodidlösung gegeben. Durch Titration nach 24 stündigem Stehen habe ich den aktiven Sauerstoff bestimmt. Neben der Titration habe ich die Schwefelmenge festgestellt, indem ich die mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Kochen von dem freien Jod befreit und zu der dann farblosen Lösung Bariumchlorid zugesetzt habe. Die auf diese Weise gefundenen Werte sind folgende:

290,8 mg gewogene Substanz
21,4 mg akt. Sauerstoff
99,41 mg best. Schwefel
248,52 mg ber. SO_3 aus S
269,92 mg best. Substanz
290,8 mg gewogene Substanz
20,88 mg Differenz = 7,2%

Die Verhältnisse von Schwefel zu Sauerstoff und akt. Sauerstoff zu Substanz sind

S : O = 99,41 : 170,51 = 32 : 55
akt. O : Substanz = 21,4 : 269,2 = 1 : 12,6.

Während also die Schwefelmenge auf S_2O_7 annähernd stimmt, ist das Verhältnis von akt. Sauerstoff zur Substanz zu hoch. Es sei hier noch das Resultat einer zweiten Analyse angeführt, welches aber dasselbe Bild ergibt:

274,1 mg gewogene Substanz
18,3 mg akt. Sauerstoff
93,39 mg best. Schwefel
233,76 mg ber. SO_3 aus S
252,06 mg best. Substanz
274,1 mg gewogene Substanz
22,04 mg Differenz = 8,1%
S : O = 93,39 : 158,67 = 32 : 55,5
akt. O : Substanz = 18,3 : 252,06 = 1 : 13,8.

Während also auch hier der Schwefelgehalt annähernd stimmt, ist das Verhältnis von akt. Sauerstoff zur Substanz wieder zu hoch, d. h. zu wenig Sauerstoff gefunden worden.

Es lag erst nahe, die gefundene Differenz von 7,2% (8,1%) durch die Anwesenheit von Wasser zu erklären. Aber nach Ausschluß aller Möglichkeiten des Zutritts von Wasser konnte ich kein anderes Analysenresultat erzielen. Die Differenz mußte also durch einen Verlust an Sauerstoff bedingt sein. Bei genauer Beobachtung habe ich auch feststellen können, daß beim Umsetzen der Substanz mit Kaliumjodidlösung nicht allein Jod ausgeschieden wird, sondern auch ganz feine Bläschen aufsteigen. Ich vermutete, daß dies wahrscheinlich Sauerstoff ist, der durch die Titration des Jods nicht mitbestimmt wird.

Um den freiwerdenden Sauerstoff mitbestimmen zu können, habe ich folgende Änderung des Glasapparates vorgenommen. Der auf das äußere Ozonrohr passende Stopfen wurde mit zwei Hähnen und einem durchgeführten Rohr versehen, wie Figur 7 zeigt. Dadurch ist es möglich, das Gefäß mit der Substanz zu evakuieren. Durch das eine Rohr mit Hahn kann die Kaliumjodidlösung zugelassen werden, so daß die Reaktion im Vakuum vor sich gehen kann. Der freiwerdende Sauerstoff bleibt als Gas übrig, kann herausgedrückt und dann gemessen werden, so daß aus der Summe des gasförmig abgeschiedenen und des durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmte Sauerstoff die Gesamtmenge an aktivem Sauerstoff bestimmt werden kann. Der Gang der Analyse ist der folgende:

Nach dem Wägen der Substanz habe ich das Gefäß in Kältemischung gestellt und mittels zweier Quecksilberdampfpumpen bis zu einem Vakuum von $\frac{1}{2}$ mm Hg ausgepumpt. Schon bei den Vorversuchen hatte ich festgestellt, daß die Substanz keinen Dampfdruck bei der Temperatur der Kältemischung hat. Das Evakuieren kann also ohne Gefahr erfolgen. Das ausgepumpte Gefäß habe ich dann mit einem mit Kaliumjodid gefüllten Vorratsgefäß verbunden und durch den einen Hahn Kaliumjodidlösung langsam in das Gefäß fließen lassen. Die Luft in dem Zuleitungsrohr zwischen Vorratsgefäß und Hahn habe ich natürlich vorher verdrängt. Durch Kühlen und Schütteln habe ich die Umsetzung so geregelt, daß sie langsam verlief. Es blieb ein beträchtliches Gasvolumen nach Beendigung der Reaktion übrig. Durch Öffnen des anderen Hahnes habe ich dann das Gas in einen darüber befindlichen und unter Wasser stehenden Meßzylinder gedrückt und das Gasvolumen gemessen. Die in dem Ozonrohr befindliche Lösung habe ich in einen 500 cm^3 fassenden Meßkolben gebracht. In dieser Lösung habe ich das ausgeschiedene Jod titrimetrisch bestimmt und auch die Schwefelbestimmung ausgeführt. Folgende Zahlen sind dabei gefunden worden:

62 cm^3 gasförmiger Sauerstoff = 83,94 mg.

Die Umrechnung geschieht unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der beobachteten Temperatur 14°, der Wasserdampfspannung:

b = 771		aus den Tabellen ergibt sich	
p = 11,9		Num	Log
Bar. Kor. = 1,9		62	79239
757,2 mm	aus Tab. für N_2		07362
	Fakt. Norm. gas		55280
	Mol. gew. O_2		50515
	83,94 = mg O_2		92396
	17,6 titr. Sauerstoff		
	101,54 mg gesamt akt. Sauerstoff		
	1001,7 mg gewogene Substanz		

351,7 mg Schwefel
879,9 mg ber. SO_3 aus S.
101,54 mg akt. Sauerstoff
981,44 mg bestimmte Substanz
1001,7 mg gewogene Substanz
20,26 mg Differenz = 2%

Verhältnis S : O = 351,7 : 629,64 = 32 : 57
„ akt. O : Substanz = 101,54 : 1001,7 = 1 : 9,9.

Durch diese Vakuumanalyse ist nun die Differenz wesentlich kleiner geworden als sie bei der vorhergehenden Kaliumjodidbestimmung war. Bei dieser Analyse fällt auf, daß die Sauerstoffabspaltung eine so große ist. Ich habe während des Umsetzens eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet. Durch nachträgliche Identifizierung mit Pyrogallollösung habe ich festgestellt, daß das abgeschiedene Gas auch wirklich Sauerstoff war. Die entwickelten 62 cm^3 Gas sind bis auf eine kleine Gasmenge absorbiert worden. Die nicht absorbierte Menge rührt aus dem engen Verbindungsrohr zwischen Hahn und Meßzylinder her, das vor der Analyse mit Luft, nachher aber mit Sauerstoff gefüllt war. Eine diesem Volumen entsprechende Menge Stickstoff mußte natürlich bei der Probe übrig bleiben. Außerdem können noch geringe Gasreste in der zwar ausgekochten Kaliumjodidlösung geblieben sein und die Hähnchen an dem Stopfen eine sehr geringe Undichtigkeit gehabt haben, zumal die Apparatur nicht für diesen Zweck gebaut, sondern nur nachträglich für diese Analyse umgeändert worden ist.

Der Schwefelgehalt scheint etwas zu niedrig zu sein. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß geringe Mengen SO_3 durch die Pumpen fortgesogen worden sind, obwohl sich das Gefäß in Kältemischung befand. Um absolut keine Verluste zu haben, müßte man das Gefäß durch Ätherkohlensäure auf -70^0 kühlen. Das Öffnen des Ozonrohres nach Beendigung der Herstellung der Substanz und das Aufsetzen des Stopfens ist natürlich ebenfalls mit sehr kleinen Verlusten an SO_3 und sehr geringer Aufnahme von Wasser aus der Luft verbunden, die kleine Fehler bedingen, zumal die Substanz so äußerst empfindlich ist.

Dampfdruckbestimmung.

Schon bei den Vorversuchen habe ich beobachtet, daß die Substanz einen kleineren Dampfdruck, als Berthelot ihn angibt, besitzen muß. Ich habe deshalb versucht, den Dampfdruck der Substanz zu bestimmen.

Figur 8 zeigt die Anordnung, in der ich den Versuch ausgeführt habe. In das äußere Ozonrohr paßt ein Stopfen, der mit einem Hahn versehen ist und durch einen Schliff mit einem Quecksilberbarometer und zwei Quecksilberdampfvakuumpumpen in Verbindung steht. Zwischen den Pumpen

und dem Ozonrohr ist eine Vorlage eingeschaltet, die auf —70° gekühlt ist und sublimierende Produkte auffangen soll. Ich habe ferner ein Quecksilberbarometer und auch ein Mac Leod zur Messung des zu erwartenden kleinen Druckes eingeschaltet.

Die in dem Ozonrohr befindliche Substanz habe ich zunächst auf —20° abgekühlt. Dann wird das Gefäß bis auf 1×10^{-4} mm Hg ausgepumpt. Ich habe nun die Temperatur langsam gesteigert und dabei mehrmals mit dem Mac Leod den Druck abgelesen. Bis zur Temperatur von +5° steigt der Druck nicht, wenn man die Pumpen ausschaltet, sondern das an die Pumpen angeschlossene und das zwischen der Vorlage und dem Ozonrohr eingeschaltete Mac Leod zeigen denselben Druck an. Ich habe nun allmählich weiter erwärmt. Bei +25° zeigt das Mac Leod einen Druck von 0,8 mm Hg an. Bei +26° steigt der Druck auf 25 mm Hg. Doch beginnt bei dieser Temperatur eine Zersetzung. In den Röhren bilden sich kleine Tröpfchen, und an den gefetteten Hähnen treten Schwärzungen durch Verkohlung ein. Die Substanz nimmt sehr feuchtes Aussehen an und beginnt zu schmelzen. Bei 30° ist sie vollständig geschmolzen. Der Druck ist stark gestiegen, und zwar auf 715 mm Hg. Bei 33° beträgt der Druck eine Atmosphäre.

Ich habe das Gefäß nun geöffnet. An der Luft tritt starkes Rauchen ein. Die wässrige Lösung der Substanz zeigt noch oxydierende Eigenschaften, sie macht Jod aus Kaliumjodid frei.

In der gekühlten Vorlage befindet sich eine farblose dünne Haut, die mit Wasser zischt und stark nebelt. Aus Kaliumjodid wird kein Jod frei gemacht. Es dürfte also nur SO_3 sublimiert sein.

Es ist durch diesen Versuch also festgestellt worden, daß die Substanz wirklich einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt. Vielleicht hat Berthelot dadurch zu hohe Drucke beobachtet, daß die Reaktion zwischen SO_2 und O_2 nicht ganz beendet und in dem Entladungsgefäß SO_3 vorhanden war. Auch kann seine Bemerkung über das freiwillige leichte Sublimieren der Substanz damit begründet sein. Eine Sublimation habe ich nie beobachten können.

Die angeführten Analysen zeigen immerhin, daß die Substanz im wesentlichen der Formel S_2O_7 entspricht. Das von anderer Seite und auch von uns vermutete SO_4 liegt also in der Verbindung nicht vor.

Die wenigen Abweichungen von Berthelots Substanz, die wir in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie ihrem Verhalten gegen Luft und Wasser und ihrem Dampfdruck, beobachtet haben, und die zur Aufnahme der Arbeit geführt haben, lassen sich erklären, daß Berthelot bei den vielen Versuchen, die er angestellt hat, bisweilen zersetzte Produkte gehabt haben muß, so daß statt S_2O_7 wirklich SO_3 vorgelegen hat.

Auch ich habe bei einem Versuche einmal beobachtet, daß die Substanz, die im Ozonrohr über Nacht in Sauerstoffatmosphäre stand, sich in lange,

seidenglänzende Nadeln umgewandelt hatte. Diese Nadeln sublimierten leicht und hatten vollkommen das Aussehen von SO_3. An der Luft trat starkes Rauchen ein. Konzentrierte Schwefelsäure löste sie sehr leicht auf, so daß anzunehmen ist, daß wirklich eine Zersetzung in SO_3 eingetreten war. Eine noch vorhandene sehr schwache Perreaktion war auf eine geringe Menge nicht zersetzter Substanz zurückzuführen.

Die vielfach gemachte Beobachtung von Wirkungen, die das Ozon auf feste Körper mit kleinem Dampfdruck ausübt, läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß die Oxydation von S_2O_7 zu S_2O_8 wegen des geringen Dampfdrucks nicht erfolgt. Im Entladungsraum bildet sich zunächst primär SO_4 mit hohem Dampfdruck, daneben wahrscheinlich SO_4, welches sich sofort mit SO_3 verbindet und als dampfdruckloses S_2O_7 aus der Gasphase ausfällt.

Hiermit ist die Substanz der Reaktion entzogen. Einzelne meiner Analysen haben einen größeren Sauerstoffgehalt, als der Formel S_2O_7 entspricht, ergeben, so daß es den Anschein hat, als ob SO_4 in der Substanz enthalten sei. Mit Bestimmtheit kann ich jedoch nicht behaupten, SO_4 jemals beobachtet zu haben.

Aus der Existenz der Karoschen Säure sollte man, wie auch schon v. Baeyer und Traube vermutet haben, auf das Bestehen eines Oxyds SO_4 oder $(SO_4)_x$ schließen. Diese Verbindungen entstehen jedoch unter den bei den bisherigen Versuchen eingehaltenen Bedingungen nicht. Unter den hier angegebenen Umständen und Verhältnissen entsteht, wie Berthelot richtig angegeben hat, die Verbindung S_2O_7, wenn auch einige Eigenschaften der Substanz anders sind, als sie Berthelot beobachtet hat.

Durch meine Versuche halte ich die Nichtexistenz des SO_4 keineswegs als erwiesen, doch müssen die Methoden zu seiner Darstellung andere sein, als man sie bisher versucht hat.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind von mir folgende wesentliche Punkte behandelt worden.

Es wurde

1. die Arbeit Berthelots „Über die Perschwefelsäure, eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels" einer eingehenden Prüfung unterzogen;
2. eine Apparatur angegeben, in welcher in wenigen Stunden mehrere Gramm der Substanz in leichtzugänglicher, zu isolierender Form hergestellt werden können;
3. die Vermutung, daß Berthelots S_2O_7 ein Gemisch aus SO_3 und SO_4 oder gar SO_4 selbst sein könnte, widerlegt und die Formel S_2O_7 bestätigt;
4. die Eigenschaften der Substanz im wesentlichen mit den Angaben Berthelots übereinstimmend gefunden bis auf
   a) die angeblich leichte, freiwillige Sublimation der Substanz, die bei einheitlichem SO_3 freien Produkt nicht eintritt,
   b) den Dampfdruck der Substanz, der bis $+25^0$ unter 1 mm Hg bleibt,
   c) das Verhalten der zum ersten Male außerhalb des Apparates zugänglichen Substanz an der Luft, gegen Wasser und Säuren:
5. die verschiedenen Analysenmethoden geprüft und eine Vakuumanalyse ausgearbeitet.

Über die Sublimation von Alkalihalogeniden im Hochvakuum

———

Gelegentlich einer Reduktion von Titantetrachlorid durch Natrium sollte nach erfolgter Reaktion das entstandene Natriumchlorid durch Sublimation im Vakuum von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt werden.

Bei der Durchsicht der Literatur über die Sublimationstemperatur von Natriumchlorid im Vakuum finden sich im Zentralblatt unter den Arbeiten von Krafft und seinen Mitarbeitern[1]) nur Siede- und Verdampfungspunkte im Vakuum der Alkalimetalle vor. In Stählers Handbuch[2]) ist dagegen auf eine Dissertation von Bartha, Heidelberg 1912, hingewiesen, in welcher Sublimationstemperaturen von Alkalihalogeniden bestimmt worden sind.

In dieser Dissertation sind die Temperaturen angegeben, bei denen schnelles Verdampfen von Alkalihalogeniden im Kathodenvakuum eintritt.

Die Versuche sind derart ausgeführt, daß eine gewogene Menge, z. B. Natriumchlorid, im Vakuum erhitzt wird, und nun die Temperatur angegeben wird, bei der diese Menge in der kurzen Zeit von zwei Minuten verdampft ist. Eine genaue Angabe des Vakuums findet sich nicht vor, es wird als Grenze das Auftreten des grünen Leuchtens des Glases, d. h. das Auftreten von Kathodenstrahlen angegeben. Der Druck dürfte also $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ mm betragen haben. Eine genauere Angabe ist aber doch notwendig, da aus den von mir angestellten Versuchen hervorgeht, daß die Sublimation bei einem Vakuum von $^1/_{1000}$ mm Hg früher eintritt, als bei einem Druck von $^1/_{20}$ mm Hg. Im experimentellen Teil wird hierauf nochmals zurückzukommen sein. Die von Bartha angestellten Versuche geben keinen Anhalt über den Temperaturpunkt, bei dem die Sublimation beginnt, und doch ist es für Versuche bisweilen notwendig, die Trennung bei möglichst tiefer Temperatur selbst auf Kosten der Zeit vorzunehmen. Andererseits ist es interessant, Vergleiche zwischen Sublimationstemperaturen der Alkalichloride, -bromide und -jodide zu ziehen, wozu man die Anfangstemperaturen der Sublimationen benötigt. Das Natriumchlorid beginnt schon bei wesentlich tieferer Temperatur als 850° zu sublimieren, der Temperatur, bei welcher nach Bartha schnelles Verdampfen stattfindet. In der Literatur findet sich darüber

---

[1]) Krafft, Chem. Zentralblatt 02, II, 561; 05, I, 494; 03, II, 183.

[2]) Stähler, Handbuch der chem. Arbeitsmethoden, Bd. III.

keine Angabe. Ich habe deshalb für einige Alkalihalogenide die Temperaturen bestimmt, bei der die Sublimationen im Hochvakuum beginnen.

Die Festlegung der Sublimationspunkte der verschiedenen Alkalisalze habe ich in ähnlicher Weise bestimmt, wie es Krafft und Bartha bei der Ermittlung der Verdampfungstemperaturen gemacht haben. Man bringt möglichst reine, trockene Salze in ein reagenzglasförmiges Gefäß, pumpt dieses auf Hochvakuum aus und erwärmt langsam und gleichmäßig den unteren Teil des Sublimationsgefäßes, bis die Sublimation eintritt, die sich daran zu erkennen gibt, daß sich an dem kalten Teil des Glases ein feiner weißer Beschlag bildet. Mit einem Thermoelement wird die Temperatur bestimmt, bei der dieser Beschlag entsteht. Das Sublimationsgefäß steht mit einem Mac Leod in Verbindung, mit welchem man den zur Zeit der Sublimation herrschenden Druck bestimmen kann.

Es soll nun die benutzte Apparatur im einzelnen beschrieben werden. Zur Erreichung des erlangten Hochvakuums von wenigstens 1×10^{-4} mm Quecksilber habe ich die handlichen und bequemen Quecksilberdampfpumpen benutzt. Das für die Pumpen nötige Vorvakuum von 10 mm Hg liefert eine Wasserstrahlpumpe, die durch ein Rückschlagventil gegen ein Zurücksteigen von Wasser gesichert ist. Zur Kontrolle des Vorvakuums ist an dieses ein verkürztes Barometer angeschlossen. Dann folgt ein Trockenturm, gefüllt mit Natronkalk und mit einem Dreiweghahn versehen, dessen einer Weg zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, damit man nach Beendigung eines Versuches langsam Luft durch den Trockenturm in die Apparatur einlassen kann.

Die benutzten Quecksilberdampfpumpen bestehen aus einer D.-V.-Pumpe[1]) als Vorpumpe und einer K-Pumpe[1]), die das Hauptvakuum liefert. Während die erste bei einem Vorvakuum von ca. 10 mm Hg zu pumpen beginnt, fängt die K-Pumpe erst bei einem Vorvakuum von etwa $^1/_{10}$ mm Hg an zu wirken. Beide Pumpen sind als ein handliches Aggregat mit dem erwähnten Trockenturm auf einer Marmorplatte fest montiert. Sie ruhen in Metallzylindern, die in weiten Porzellanbechern stehen und durch Schamottekörner, als Isolationsmaterial, gehalten werden. Um die Metallkörper ist Widerstandsdraht isoliert aufgewickelt, so daß die Pumpen elektrisch geheizt werden können. Dem Vorvakuum der Pumpen entsprechend, verlangt die D.-V.-Pumpe mehr Energie als die K-Pumpe. Durch die elektrische Heizung ist ein sehr ruhiges Arbeiten der Pumpen gewährleistet und keine besondere Aufsicht für die Pumpen nötig. Die Pumpen arbeiten ziemlich schnell; bei Verwendung gutgetrockneter Salze ist meist nach 10 Minuten das erwünschte Hochvakuum erreicht.

---

[1]) Die Pumpen werden in der Glasbläserei von Hanff, Berlin, Luisenstraße, hergestellt.

Die Messung des Vakuums erfolgt mit einem verkürzten Mac Leod. Dieses ist für die Messung hohen Vakuums besonders konstruiert worden.

Das sonst übliche Heben und Senken des Quecksilbers zum Absperren und Zusammenpressen eines Gasvolumens durch eine Niveaukugel mit Schlauch ist durch die Arbeit einer Wasserstrahlpumpe ersetzt worden, so daß das Mac Leod wesentlich kleiner wird und bequemer zu handhaben ist. Es ist nur das Drehen eines Dreiweghahnes notwendig, durch den das Saugen der Wasserstrahlpumpe (Senken des Niveaus) oder das Eintreten von Luft (Heben des Niveaus) bewirkt wird. An die zur Absperrung des Gasvolumens benutzte Kugel von 250 cm^3 ist zunächst eine kleine Kugel von 2,5 cm^3 Inhalt, an diese dann eine enge Kapillare angesetzt, so daß die Marke $^1/_{100}$ zwischen beide Kugeln fällt, die Marke $^1/_{1000}$ kurz über der kleinen Kugel liegt, die Marke $^1/_{10000}$ 10 cm darüber, und noch 1 cm höher die Marke 0, d. h. das Ende der Kapillare. Die Drucke zwischen 1×10^{-4} und 1×10^{-5} mm Hg liegen also in einem ziemlich großen Intervall und sind bequem durch die Differenz des Quecksilberniveaus an der danebenbefindlichen, ebenso engen Kapillare abzulesen. Es muß zu den abgelesenen Drucken noch die Dampfspannung des Quecksilbers addiert werden. Diese beträgt bei der in Betracht kommenden Temperatur des Kühlwassers der Pumpen $10^0 = 0{,}00050$ mm Hg. Da bei den Versuchen meist ein Druck von 0,00001 mm Hg abgelesen wurde, d. h. fast keine Differenz zwischen den Niveaus in den beiden Kapillaren war, so ist der wahre Druck 0,00051 mm Hg gewesen, d. h. nur wenig größer als der Druck, der der Dampfspannung des Quecksilbers entspricht.

Nachdem nun die Vakuumapparatur und das zum Messen des Druckes benutzte Mac Leod geschildert worden sind, soll das zur Sublimation benutzte Gefäß, dessen Heizung und die Temperaturmessung beschrieben werden.

Zu den Sublimationen ist ein reagenzglasförmiges, klar durchsichtiges Quarzglas von 15 cm Länge und 18 mm Durchmesser benutzt worden. Das Quarzrohr ist an seinem offenen Ende mit einem Schliff versehen. In diesen Schliff paßt ein T-förmiger Stopfen. Durch den in Längsrichtung des Rohres verlaufenden Ansatz wird ein Thermoelement in das Reagenzglas eingeführt. Der seitliche, senkrecht dazu stehende Ansatz stellt die Verbindung mit den Vakuumpumpen und dem Mac Leod her. Durch den Schliff ist es möglich, das Reagenzglas zur Reinigung und neuen Füllung abzunehmen. Da die gefundenen Sublimationstemperaturen unterhalb 500° liegen, so kann auch statt Quarzglas ein schwer schmelzbares Glas verwandt werden. Das Quarzglas hat sich den angewandten Salzen gegenüber sehr stabil gezeigt, nur durch die Lithiumsalze ist eine sehr schwache Trübung im Innern des Glases eingetreten, und zwar hauptsächlich an der Stelle, wo das Salz gelegen hat, aber auch dort etwas, wo die heißen Gase das Quarzglas berührt haben.

Die Heizung erfolgte bei den Vorversuchen zunächst in einem Heizbad aus einem Gemisch molekularer Mengen Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Das Gemisch befand sich in einem schmalen Porzellanzylinder, der in einem elektrischen Ofen stand. Das Sublimationsgefäß befand sich in vertikaler Stellung und wurde, sobald das Gemisch geschmolzen war, was bei ca. 220° eintrat, in das Bad getaucht und dann langsam bis zur Sublimation erwärmt. Der Ofen war durch eine Glimmerplatte zugedeckt. Durch diese konnte man gut den dicht über der Badflüssigkeit auftretenden Beschlag erkennen.

Dieses Heizbad hat sich jedoch nicht gut bewährt, da es bei Temperaturen über 400° schon zu sublimieren beginnt. Das Salpetergemisch greift ferner in der Hitze das Quarzrohr an, so daß es trübe wird. Nach jedem Versuch ist ein Klarschmelzen mit der Knallgasflamme notwendig. Es ist daher ratsam, eine andere gleichmäßige Wärmequelle zu benutzen.

Dies erreicht man, indem man einen Metallblock aus Kupfer oder Aluminium benutzt. Umwickelt man einen solchen Metallzylinder mit isolierendem Asbest, dann mit Widerstandsdraht oder -band und nochmals mit Asbestpappe, so hat man eine sehr gleichmäßige Wärmequelle, die durch Regelung der Stromzufuhr auf jede Temperatur eingestellt werden, und bei der auch die Temperaturerhöhung beliebig langsam erfolgen kann. Die Temperatur ist in dem ganzen Zylinder bis an den äußeren Rand ganz gleichmäßig. Der Metallblock wirkt als Thermostat. Den Aluminiumheizkörper kann man bis ca. 550° erhitzen. Darüber wird das Aluminium weich und leicht deformierbar. Für höhere Temperaturen bis zu ca. 800° kann ein Kupferheizkörper benutzt werden. Da das Kupfer sich in der Wärme oxydiert, das Aluminium dagegen nur eine geringe oberflächliche Veränderung zeigt, so ist, auch wegen des niedrigeren Preises für Aluminium, das letztere für die Sublimationsversuche vorgezogen worden. Der hier benutzte Aluminiumzylinder hat eine Länge von 12 cm und einen Durchmesser von 6 cm. In der Mitte ist ein zentrales Loch von 20 mm Durchmesser, so daß das Sublimationsgefäß leicht hineingeschoben werden kann. Das Quarzgefäß ist diesmal horizontal angebracht und wird für die Sublimation ungefähr 5 bis 6 cm hineingeschoben. Das freie Ende des Loches im Aluminiumkörper ist mit Asbest verschlossen, so daß keine Luftzirkulation stattfinden kann. Am Rand des Ofens ist diesmal keine Glimmerplatte als Abschluß und Wärmeschutz notwendig, da eine scharfe Temperaturgrenze vorhanden ist. Während bei der vertikalen Anordnung des Sublimationsgefäßes die heiße Luft an dem Rohr emporsteigen kann, tritt bei der horizontalen Anordnung stets kalte Luft an das Rohr und den Rand des Ofens, so daß bei der großen Temperaturdifferenz auch ohne besondere Kühlung eine ganz scharfe Temperaturgrenze vorhanden ist. Bei der Sublimation tritt der Beschlag dicht am Rand des Ofens auf.

Die Messung der Temperaturen der Sublimationen ist mit einem Thermoelement erfolgt, zuerst mit einem Nickel-Silberelement, dann als Kontrolle mit einem Platin-Platinrhodiumelement („Le Chatelier"-Pyrometer). Beide Pyrometer sind vor Benutzung geeicht worden durch Fixierung einiger Punkte (z. B. Siedepunkt des Schwefels). Die erhaltenen Werte der Versuchsreihen mit beiden Elementen stimmen gut überein. Die am Schluß in einer Tabelle angegebenen Sublimationstemperaturen sind Durchschnittswerte von mehreren Messungen. Die gefundenen Werte liegen nur wenig auseinander, meist nur 5°, höchstens jedoch 10°, so daß die angegebenen Sublimationstemperaturen innerhalb einer Grenze von 5° als richtig anzusehen sind.

Die Thermoelemente sind folgendermaßen in das Sublimationsgefäß eingebaut. Der eine der beiden dünnen Drähte ist von dem anderen durch ein dünnes Quarzröhrchen isoliert, dann sind beide in ein Quarzrohr von ca. 4 mm lichter Weite geschoben. Dieses Quarzrohr ist gasdicht in den geraden Ansatz des Stopfens vom Sublimationsgefäß eingekittet, und zwar so, daß das zugeschmolzene Ende des Quarzrohres, an dem sich die Lötstelle des Pyrometers befindet, dicht an der zu sublimierenden Substanz liegt. Die Lötstelle liegt fast in der Mitte des Heizkörpers. Die freien Enden des Elements sind durch eine angelötete Kupferlitze mit einem Millivoltmeter verbunden. Sie liegen weit genug vom Heizkörper ab, so daß sie von diesem nicht erwärmt werden und eine Temperatur von 18—20° haben, die durch ein dazugelegtes Thermometer dauernd kontrolliert wurde. Die Eichung ist ebenfalls bei Zimmertemperatur erfolgt, so daß keine besondere Korrektur für die abgelesene Temperatur notwendig war. In Figur 9 ist das Quarzrohr mit Thermoelement und Aluminiumofen abgebildet.

Mit Hilfe der soeben beschriebenen Apparatur sind nun für folgende Alkalisalze die Anfangssublimationstemperaturen im Hochvakuum bestimmt worden:

Natriumchlorid, -bromid, -jodid
Kalium „ „ „
Rubidium „ „ „
Lithium „ „ „
Caesium „

Den Sublimationsvorgang will ich für das Natriumchlorid ausführlich schildern. Für die anderen Salze verläuft er ganz analog und bedarf keiner Erläuterungen.

Eine Menge von etwa einem Gramm analysenreinen, umkristallisierten und getrockneten Natriumchlorids wird in das Quarzrohr gebracht und dieses dann auf den mit den Pumpen und dem Mac Leod verbundenen horizontalen Stopfen vorsichtig aufgesetzt, damit das Salz am Boden des Gefäßes bleibt. Das Rohr wird nun in die horizontale Öffnung des Alumi-

niumblocks geschoben, die Heizung des Ofens eingeschaltet und die Pumpen in Betrieb gesetzt. Nach 10 Minuten ist bereits gutes Vakuum erreicht 1×10^{-4} bis 1×10^{-5} mm Hg. Der Aluminiumblock wird sehr langsam warm. Nach einer Stunde ist eine Temperatur von 450° erreicht, die das Thermoelement anzeigt. Nun wird durch Regelung des Stromes die Steigerung der Temperatur so eingestellt, daß in 10 Minuten ca. 10° Erhöhung eintritt. Bei 485° zeigt sich im Quarzrohr am Rande des Ofens ein feiner weißer Beschlag, der sich bei Erhöhung der Temperatur verdichtet. Die Heizung des Ofens wird nun unterbrochen. Man läßt die Temperatur des Aluminiumblocks um etwa 50° unter die zuerst beobachtete Sublimationstemperatur sinken. Die Vakuumpumpen werden nicht abgestellt. Nach erfolgter Abkühlung zieht man das Quarzrohr um etwa einen halben Zentimeter aus dem Aluminiumzylinder heraus, so daß eine klare, nicht beschlagene Stelle an den Rand des Ofens kommt. Man erwärmt nun wieder langsam und beobachtet den wieder auftretenden Beschlag. Wenn keine Verunreinigung des Salzes den ersten Beschlag bildet, so tritt der zweite bei derselben Temperatur, bei Natriumchlorid also wieder bei 485° auf.

Ich habe zur Kontrolle einen zweiten Versuch gemacht, wobei ich das Quarzrohr neu gefüllt habe. Hat diese zweite Bestimmung denselben Wert ergeben wie die erste, so habe ich die erhaltene Temperatur als die richtige Sublimationstemperatur angesehen. Ist dagegen eine Differenz eingetreten, so habe ich durch eine dritte oder vierte Bestimmung die richtige Zahl festgestellt.

Für Natriumchlorid habe ich auf diese Weise eine Sublimationstemperatur von 485° erhalten. Das Vakuum ist bei diesen Sublimationen unter Berücksichtigung der Dampfspannung des Quecksilbers stets 0,00051 mm Hg gewesen.

Ein Bild über den Einfluß des Vakuums auf die Sublimationstemperatur hat sich bei der Sublimation von Rubidiumbromid ergeben. Bei höchstem Vakuum verdampft das letztere bei 430°, wie aus mehreren übereinstimmenden Resultaten hervorgeht. Aber bei einigen Verdampfungen konnte wohl infolge geringer Undichtigkeit eines Schliffes nur ein Vakuum von 0,0265 mm Hg erhalten werden; die Sublimation ist erst bei 460° eingetreten, also 30° höher bei Verschlechterung des Vakuums um rund des 20fachen. Ist die Verschlechterung nicht so groß, so tritt nur eine kleine Erhöhung von 5—10° ein. Sehr kleine Schwankungen des Vakuums sind für die Ergebnisse belanglos, da sich alle Zahlen mehrmals genau auf 5° reproduzieren ließen.

Die mehrere Male beobachteten Sublimationstemperaturen der behandelten Salze sind die folgenden:

Die Sublimation von NaBr ergibt eine Sublimationstemperatur von 440°, die von NaJ 380°. Das NaJ sieht nach der Sublimation nicht mehr

rein weiß aus, wie NaCl und NaBr, sondern ist etwas grau geworden, was wohl auf eine geringe Zersetzung hindeutet.

Für die Kaliumsalze ergibt sich: KCl sublimiert bei 475°, also etwas früher als NaCl. KBr bei 430° und KJ bei 400°, etwas höher als das NaJ.

Für die Rubidiumsalze ergibt sich:

RbCl sublimiert bei 465°
RbBr „ „ 430°
RbJ „ „ 395°

Die Sublimationstemperatur des Chlorids liegt wieder etwas niedriger, während das Bromid und das Jodid mit den ersten ungefähr dieselben Sublimationstemperaturen haben.

Noch niedriger sublimiert das Lithiumchlorid: bei 445°, das Bromid ebenfalls niedriger: bei 395° und am niedrigsten das Jodid: bei 350°.

Das Caesiumchlorid sublimiert von den untersuchten Chloriden am niedrigsten: bei 410°.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Zahlen übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle von Sublimationstemperaturen von Alkalihalogeniden.

	Chloride	Bromide	Jodide
Natrium	485°	440°	380°
Kalium	475°	430°	400°
Rubidium	465°	430°	395°
Lithium	445°	395°	350°
Caesium	410°	—	—

Vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem in dieser Zeit verstorbenen Leiter des Institutes, Prof. E. Fischer, und seinem Nachfolger Herrn Prof. Gabriel erlaube ich mir für die mir zuteil gewordene Unterstützung meinen ganz ergebenen Dank auszusprechen.

Ganz besonderen Dank möchte ich auch hier dem Assistenten Herrn Dr. F. Meyer abstatten, unter dessen Leitung ich die Arbeit ausgeführt habe.

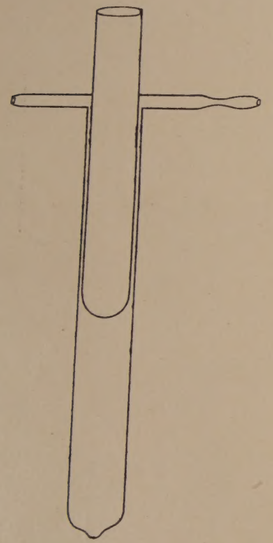
Lebenslauf

Ich, Gustav Bailleul, evangelischer Konfession, Sohn des Volksschullehrers Louis Bailleul, wurde am 8. November 1891 in Charlottenburg geboren. Ich besuchte die Siemens-Oberrealschule meiner Vaterstadt. Nach bestandener Reifeprüfung Ostern 1911 widmete ich mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie an der Universität Berlin, um Oberlehrer zu werden, bestand 1913 die Turnlehrerprüfung an der Landesturnanstalt zu Spandau, betrieb von 1913 ab aber hauptsächlich nur die chemischen Studien, um als Chemiker in die Industrie zu gehen. Ich bestand 1914 das Verbandsexamen am I. Chemischen Institut Berlin. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger bei den Pionieren in Spandau ein, wurde 1915 in Frankreich schwerverwundet, absolvierte 1916 einen Offizieraspirantenkursus. Von 1916 bis Kriegsende war ich mit chemischen Arbeiten für den Gaskampf im Kaiser-Wilhelm-Institut, Dahlem, beschäftigt. Nach Kriegsschluß beendete ich meine $4^1/_2$ Jahre unterbrochenen Studien und fertigte meine Doktorarbeit im I. Chemischen Institut Berlin unter der Leitung des Assistenten Dr. F. Meyer an.

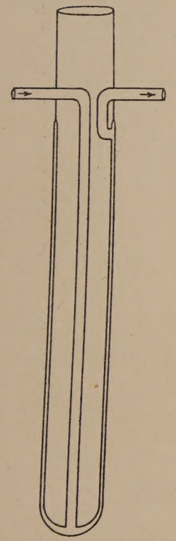
Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. E. Fischer, Prof. Gabriel, Prof. W. Traube, Prof. Leuchs, Dr. Tiede, Dr. F. Meyer, Prof. Wichelhaus, Prof. Planck, Prof. Rubens, Prof. Nernst, Prof. Markwald, Prof. Hahn, Prof. Riehl.

Figur 1

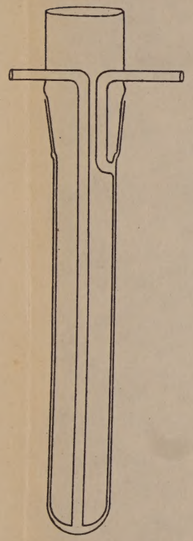


Figur 2



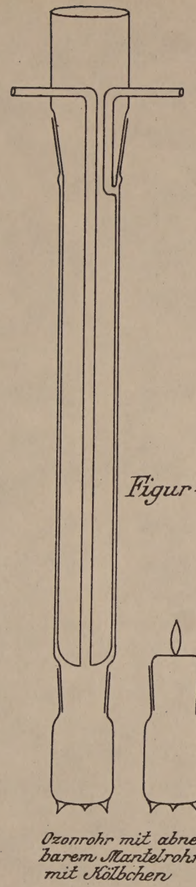
Geschlossenes Ozonrohr

Figur 3



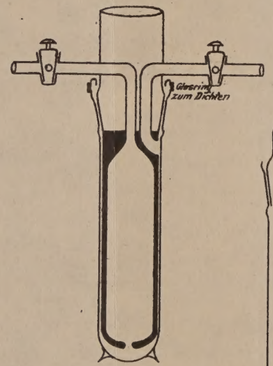
Ozonrohr mit Schliff

Figur 4



Ozonrohr mit abnehmbarem Mantelrohr mit Kölbchen

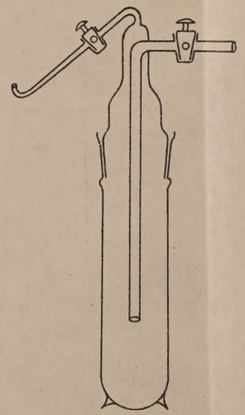
Figur 5



Figur 6

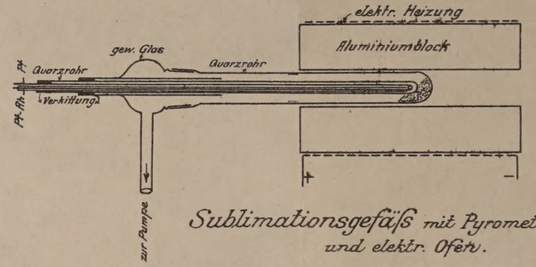
Äußeres Rohr mit Stopfen zum Wägen der Substanz

Figur 7

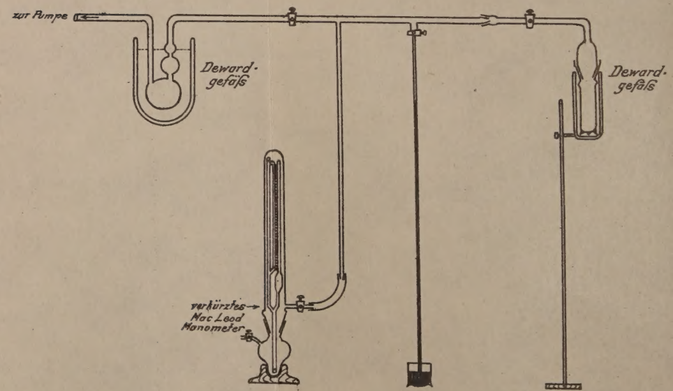
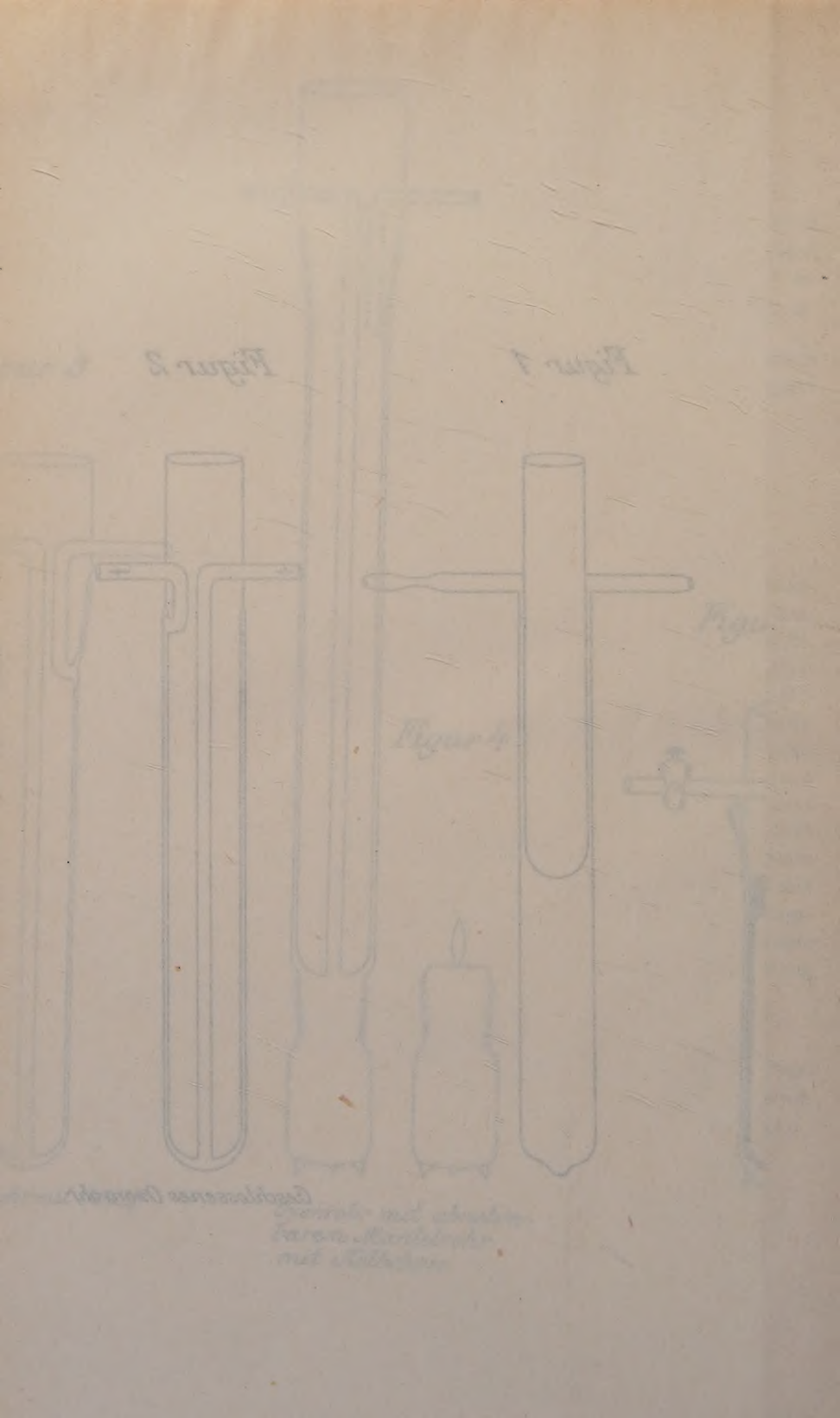


Äußeres Rohr mit Stopfen zur Vakuum analyse

Figur 9



Sublimationsgefäß mit Pyrometer und elektr. Ofen.

Figur 8

Anordnung zur Dampfdruckbestimmung.